



TITLE:

The Phase Transition in VO₂(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kosuge, Koji

CITATION:

Kosuge, Koji. The Phase Transition in VO₂. 京都大学, 1967, 理学博士

ISSUE DATE:

1967-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212190>

RIGHT:

| | |
|-------------|--|
| 氏 名 | 小 菅 皎 二 こ すげ こう じ |
| 学 位 の 種 類 | 理 学 博 士 |
| 学 位 記 番 号 | 論 理 博 第 189 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 42 年 3 月 23 日 |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当 |
| 学 位 論 文 題 目 | The Phase Transition in VO₂ (VO ₂ の相転移) |
| 論文調査委員 | (主 査) 教 授 可 知 祐 次 教 授 高 木 秀 夫 教 授 高 田 利 夫 |

論 文 内 容 の 要 旨

1959年 Morin は、V₂O₃、VO₂、Ti₂O₃ などの遷移金属酸化物には、冷却に伴い著しい電気伝導のとびを伴う金属—半導体転移のあることを見出し、注目を集めた。その後の研究によると、転移点では、磁化率にも異常変化があり、いずれも一見常磁性から反強磁性への転移のように見える。この相転移の定性的説明として、Morin は V、Ti などの遷移金属では、イオン半径が大きく、酸化物中で金属イオンの d 軌道が重なりあい、狭い電導帯をつくり、そのために転移点以上では、金属伝導を示すものと考えた。しかし半導体への転移機構については、二つの異なった考え方がある。すなわち、Goodenough は、電気伝導度の著しい変化に金属結合から d 電子対結合へと、化学結合の性格が変化するからであるとした。一方、Morin、Mott は、常磁性—反強磁性転移に伴って、交換相互作用により上記の狭い伝導帯が二つに分裂するためであると考えた。しかるに中性子回折によるその後の研究によると、V₂O₃、VO₂ 低温相が反強磁性であるとの確証は得られておらず、転移の機構については確立したものがなかった。

申請者は、VO₂、V₂O₃ に微量の Fe⁵⁷ をドーブし、その Mössbauer 効果、磁化率に対する不純物の効果、単結晶の電気伝導の異方性などを測定し、この転移の機構を検討した。主論文は VO₂ についての研究である。

VO₂ の転移点は 65.5°C にあり、転移点より上の金属相はルチル型結晶構造、以下の半導体相はルチルの少し歪んだ MoO₂ 型結晶構造をとる。申請者は転移点の上下で、まずドーブした Fe⁵⁷ がいどのように分布していることを、X線的に十分たしかめ、ついで Mössbauer 効果の実験を行なった。

Mössbauer 吸収スペクトルは、転移点以上では 1 本の吸収、以下では 3 本の吸収を示し、内部磁場の存在はない。このことは、Mott、Morin の言うような、常磁性—反強磁性転移を否定するものである。また転移点の下で 3 本の吸収を与えることについては、次のように考えている。VO₂ に 3 価の Fe をドーブすると、金属イオンと酸素の比が 1 : 2 からずれ、コランダム構造に近い構造をもつ部分が積層欠陥 (Magnéli Anderson 面とよぶ) として導入され、その結果 2 種類の金属イオン格子点が生じた、いずれ

の格子点にも Fe^{57} が入る。すなわち, Magnéli Anderson 面上の Fe^{57} は, 歪んだ酸素八面体に囲まれているため, 核四重極相互作用により 2 本の吸収を与える。一方正常なルチル格子点にある Fe^{57} は, 1 本の吸収を与え, あわせて 3 本の吸収が起ると考えている。この考えは, Magnéli Anderson 面の規則配列の見られる Magnéli 相 VnO_{2n-1} についての研究 (参考論文 4) から支持されるとしている。

つぎに VO_2 に Fe_2O_3 を 0.5, 1.0, 2.0 mol% 固溶させた試料につき磁化率の温度変化を測定した。その結果, 転移点の上下でいずれも磁化率は Curie-Weiss の法則にしたがい, 転移点以下で得られた Curie-Weiss 常数は Goodenough の d 電子対結合形成のモデルから計算したものに近い。このことは Goodenough のモデルがかなり実験事実に近いことを示す。一方 d 電子対結合のモデルが正しいものであるとすると単結晶の電気伝導度にかんがりの異方性が期待される。そこでルチル構造の a, c 軸に平行な電気伝導度を測定した。その結果は予期に反して, 異方性はほとんど認められなかった。これは Goodenough のモデルがまだ不十分であるからで, さらに転移点でのキャリアーの濃度変化, 易動度の変化をも検討しなければならないとしている。

参考論文は 11 編あるが, そのうち 1, 2, 3 は V_2O_3 の相転移に関するものである。主論文と同様に, Fe^{57} をドーブした試料について Müsioauer 効果の測定を行ない, この場合には転移点で常磁性から反強磁性に変化することを見出した。しかし転移が 1 次転移であることから, 常磁性—反強磁性転移は金属から半導体への変化の必要条件ではないと述べている。参考論文 4, 5, 6, 7, 8, 9 は V_2O_3 — V_2O_5 系の状態図および VnO_{2n-1} ($n=3\sim 7$) で表わされる Magnéli 相の物性に関する研究で主論文の基礎となったものである。参考論文 10 は V_2O_3 — Cr_2O_3 系の磁気的性質に関するもの, 11 は VO 相の物性研究であり, 参考論文はすべて一貫してバナジン酸化物に関するものである。

論文審査の結果の要旨

Morin が VO_2 , V_2O_3 , Ti_2O_3 などの金属—半導体転移を発見して以来, この現象は多くの人の注目を集めた。それは, 一つの物質が, 金属電子論においてたがいに両極端の立場にある局在模型的なものと帯模型的なものとを兼ね備えており, 理論的に大きな興味があるからである。現今では, 多くの半導体について, 高圧力を加えると金属伝導を示すことが知られている。しかし常圧で金属—半導体転移を示すものは上記の物質以外にはあまり知られていない。

したがって, VO_2 , V_2O_3 , Ti_2O_3 の金属—半導体転移については数多くの実験的・理論的研究が行なわれてきたが, その機構についてはいまだよく確立したとは言えない状況にあった。これらの諸研究の主な考え方を要約すると, Mott, Morin による (1) 金属—半導体転移は常磁性—反強磁性転移に起因するという説と (2) 化学結合が金属結合から d 電子対結合へと変わるとする Goodenough の見解とがあり, たがいに相対立した状態にあった。申請者の主論文は VO_2 についてこの点を検討したものである。まず微量の Fe^{57} をドーブした試料について, 転移点の上下における Mössbauer 効果の測定を行ない, VO_2 では高温相も低温相も常磁性であることを確認した。一方参考論文において V_2O_3 では低温相の半導体は反強磁性であり, 高温相である常磁性の金属状態から 1 次転移的に転移することを認めた。このことは, V_2O_3 , VO_2 などの金属—半導体転移には常磁性—反強磁性転移を必要条件とすると云う Mott, Morin の

説に否定的な証拠を与えたものである。また申請者は VO_2 に Fe_2O_3 を添加した試料の磁化率の測定を行ない、転移の機構は Goodenough の d 電子対結合のモデルによく説明されることを示した。しかし電気伝導の異方性が予期に反して存在せず、Goodenough のモデルもまだ不充分であり転移点におけるキャリアー濃度の変化、易動度の変化について、さらに詳細な検討が必要だとしている。

参考論文は11編よりなり、いずれもバナジン酸化物に関する物理化学的研究である。その中1,2,3は V_2O_3 の相転移に関する研究であって、主論文とともに金属—半導体転移の機構に貴重な知見を加えたものである。参考論文4,5,6,7,8,9は V_2O_3 - V_2O_5 系の状態図およびこの系に現われる Magnéli 相 VnO_{2n-1} ($n=3\sim7$) の物性の研究である。その他の参考論文は V_2O_3 - Cr_2O_3 系の物性に関するもの一編、VO 相の物性に関するもの一編でいずれも労作である。

要するに小菅皓二は一貫してバナジン酸化物の物性を研究し、 VO_2 , V_2O_3 に見られる半導体—金属転移の本性について、鋭いメスを加えたものであって、固体物性の研究分野に貢献するところが大きい。主論文、参考論文あわせ考えて、申請者は物性論一般について深い知識と十分な研究能力をもっていることがわかる。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。